



TITLE:

Syntheses and Reactions of 7-Norbornenyl Derivatives and their Benzo-Analogs(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Tsuji, Teruji

CITATION:

Tsuji, Teruji. Syntheses and Reactions of 7-Norbornenyl Derivatives and their Benzo-Analogs. 京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-09-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212339>

RIGHT:

氏 名	辻 照 二 つじ てる じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 198 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 42 年 9 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Syntheses and Reactions of 7-Norbornenyl Derivatives and their Benzo-Analogs (7-ノルボルネニル誘導体及びそのベンゾ誘導体の合成及び反応)

論文調査委員 (主 査)
教 授 穴 戸 圭 一 教 授 野 崎 一 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は7・ノルボルネニル誘導体ならびにそのベンゾ同類体の合成を取扱ったもので7章よりなっている。

第1章は緒論で掲題のノルボルナン系化合物の挙動、特に隣接基関与について学界誌上賑わっていることを述べ、著者が7位の反応性について検討した根拠を説明している。

第2章はベンゾ・ノルボルナジエン誘導体の合成に係わるものであり、第4章に述べる諸研究の原料製取を目的としている。

目的の置換基を有するジハロゲンベンゼンにマグネシウムを働かせてベンザインを発生せしめ、これにシクロペンタジエンを付加させて目的を達している。

第3章はノボルナジエン誘導体に対する過酸化ベンゾイルの反応に関するもので、銅塩を触媒とし、7・ベンゾイルオキシ体アンチ・9・ベンゾイルオキシ体を得、加水分解により対応するアルコールとする新手法をあみだしている。

この反応機構の考察および、レドックス作用を含む経路を提出、ワグナー・メーヤワイン転位と脱離反応によるものと説明している。

第4はアンチ・9・ベンゾイルボルネノールのプロシルエステルが加溶媒分解を受ける時の影響について研究したところを述べたものである。

掲題のビシクロヘプタン誘導体において7位の加溶媒分解速度はエタン橋に芳香核、二重結合を導入することにより急激に増大することが認められているが、それは必ずしもホモアルリル関与効果によるもののみではないようである。これについて検討するため、種々の置換基を有するベンゾ体を合成し、ベンゼン核上の電子密度差と加溶媒分解速度との関係を調べたが、その相違は単に静電的効果のみでは説明できず、フェニル関与の効果があることを認め、しかもメタおよびパラ位から同時に反応中心に寄与し、対称形の遷移状態を経て反応が進むと考えている。

第5章はアルカリ性のもと、7・クロルノルボルナジエンの加水精分解に関する記載である。7・クロルノ

ルボルナジエンに求核反応体を作用させると、原系の構造を保持した生成物を与える時と、三環化合物を与える時とがある。掲題の反応を精査して、三環化合物を捕えたが、それがまた原系保持体に変化することを認め、また三環体の構造をつきとめて従来の非古典的陽イオン説に疑問を投じている。

第6章はアンチおよびシン・7・ボルナジエニルアミンの合成と、その脱アミン反応に関する研究を記したものである。亜硝酸による脱アミノ反応は反応性に富む炭素陽イオンを経由して行なわれるが、シンおよびアンチアミンをそれぞれ合成し、脱アミノ化を試みたところ、アンチアミンからは原系のまま、シンアミンからは骨格変化をしたもののみが得られることを認め、反応位の背面から隣接基関与効果が反応を支配するものであることを認めている。

論文審査の結果の要旨

ノルボルナン、すなわちビシクロ「2,2,1」ヘプタン系化合物のメタン橋における炭素陽イオン生成の反応は、従来ウinstainによって研究せられ、パイ電子の非局在化に帰因する非古典的陽イオンの存在が提唱されている。この論議は速度論的および生成物の構造から推測される定性的なものであって、遷移状態および中間炭素陽イオンの構造については多くの疑問が残されていた。

著者はこれを解明するために、エタン橋上の電子密度と該反応速度との関係、ひずみを帯びた位置での炭素陽イオンの性質を調べることにした。

研究資料を得るためにはまずメタン橋上に適当な官能基を有する化合物を合成することが問題になる。著者はベンザイン誘導体にシクロペンタジエンを付加せしめて、まずベンゾノルボルナジエン体を合成し、過酸化ベンゾイルの作用により、該メタン位にベンゾイルオキシ基を入れ、それより該当アルコールを作る方法を開拓している。この反応機構についても考察に及び、レドックス作用、ワグナー・メーヤウイン転位によるものと説明している。

さらにアジド酸エチルを用いるメタン位のアミノ基導入を行ない、上記ベンザインを選択することにより、諸種の誘導体を得るに成功している。

かくてベンゼン核の適当な位置に置換基を有するアンチ・9・ベンゾノルボルネノールのプロシルエステルを作り、その加酷分解を試み、反応はベンゼン核のメタおよびパラ位から同時にフェニル基関与がなされる対称の遷移状態を経由するものであると結論している。

非古典的陽イオン説によると、求核反応体が作用した時、原系構造を保持した生成物を与えるのであるが、精査すると、原系とは異なる三環系化合物を生成することもあることが判り、しかもその三環体はプロトンの存在で容易に原系の構造を有する形に転移することをつきとめた。すなわち炭素陽イオンの構造としては、単一イオンではなく、古典的陽イオンの平衡を考える必要があると論じている。

加溶媒分解の時よりも、さらに活性に富む炭素陽イオンを生ずべきアミンの脱アミノ化を試み、アンチ・アミンからは原系保持、シン・アミンからは骨格の変化したものを得、この場合にも隣接基関与が反応を支配するものと認めている。

これを要するに本論文は多環性化合物の特殊反応位置を利用して、有機反応本体の二、三を精査し、その影響を調べたものであって学術上貢献するところ大なるものがある。

したがってこの論文は工学博士の学位論文として価値があるものと認める。